

B0

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-89680

(P2001-89680A)

(43) 公開日 平成13年4月3日(2001.4.3)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 9 B 23/00

識別記号

FI

C 0 9 B 23/00

キーワード\*(参考)

J 4 H 0 5 6

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全9頁)

(21) 出願番号 特願平11-268837

(22) 出願日 平成11年9月22日(1999.9.22)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 佐藤 忠久

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 元木 益司

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外4名)

Fターム(参考) 4H056 CA01 CC02 CC08 CE01 CE02

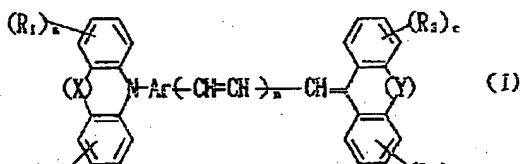
CE06 FA05

(54) 【発明の名称】 トリアリールアミン構造を有する新規な三置換エチレン系化合物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 電子写真用感光体および有機電界発光素子などに用いられる電荷輸送剤として有用な化合物を提供する。

【解決手段】 一般式 I の三置換エチレン系化合物。



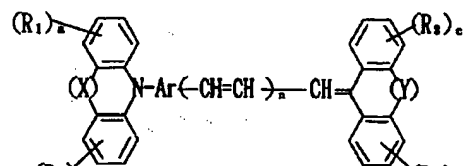
〔(X)は単結合または1, 2-エチレン基、(Y)は単結合、1, 2-エチレン基または1, 2-ビニレン基、Arはアリーレン基、R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>は水素、ハロゲン、アルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、ジアルキルアミノ、N-アルキル-N-アリールアミノ又はジアリールアミノ基、a~dは1~4の整数、nは0または1を表す。〕

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式（I）で表わされる三置換エチレン系化合物。

【化1】

一般式（I）



（式中 $(R_1)$ 、 $(X)$ は単結合、または1，2-エチレン基を表わし、 $(Y)$ は単結合、1，2-エチレン基または1，2-ビニレン基を表す。Arはアリーレン基を表わす。 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、ジアルキルアミノ、N-アルキル-N-アリールアミノ又はジアリールアミノ基を表わす。a、b、cおよびdは1ないし4の整数を表わし、nは0または1を表す。）

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真用感光体並びに有機電界発光（EL）素子などに用いられる電荷輸送剤として有用なトリアリールアミン構造を有する三置換エチレン系化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真方式において使用される感光体の光導電性素材として用いられているものに、セレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛などの無機物質がある。ゼログラフィーの方式はすでにカールソンが米国特許第2，297，691号に明らかにしたように、画像露光の間に受けた照射量に応じその電気抵抗が変化する光導電性材料、通常は絶縁性の物質をコーティングした支持体よりなる光導電性材料を用いる。この光導電性材料は一般に適当な間の暗順応の後、暗所で、まず一様な表面電荷を与えられる。次に、これは照射パターンの種々の部分に含まれる相対エネルギーに応じて表面電荷を減らす効果を有する照射のパターンに露光される。このようにして感光層表面に残った表面電荷又は静電潜像は次にその表面が適当な検電表示物質で接触されて可視像となる。このような表示物質すなわちトナーは絶縁液中に含まれようと乾燥担体中に含まれようと、電荷パターンに応じて、感光層表面上に付着させることができる。付着した表示物質は、熱圧力、溶媒蒸気のような公知の手段により定着することができる。又第2の支持体（例えば紙、フィルムなど）に転写することができる。同様に静電潜像を第2の支持体に転写し、そこで現像することも可能である。電子写真法はこの様にして画像を形成するようにした画像形成法の一つである。このような電

子写真法において感光体に要求される基本的な特性としては、（1）暗所で適当な位置に帯電できること、

（2）暗所において電荷の逸散が少ないこと、（3）光照射によって速やかに電荷を逸脱せしめうることなどがあげられる。従来用いられている前記無機物質は、多くの長所を持っていると同時にさまざまな欠点を有していることは事実である。例えば、現在広く用いられているセレンは、前記（1）～（3）の条件は十分に満足するが、製造する条件がむずかしく、製造コストが高くなり、可撓性がなく、ベルト状に加工することがむずかしく、熱や機械的の衝撃に鋭敏なため取扱いに注意を要するなどの欠点もある。硫化カドミウムや酸化亜鉛は、結合剤としての樹脂に分散させて感光体として用いられているが、平滑性、硬度、引張り強度、耐摩擦性などの機械的な欠点があるためにそのままでは反復して使用することができない。

【0003】近年、これら無機物質の欠点を排除するためにいろいろの有機物質を用いた電子写真用感光体が提案され、実用に供されているものもある。例えば、ポリ-N-ビニルカルバゾールと2，4，7-トリニトロフルオレン-9-オンとからなる感光体（米国特許第3，484，237号）、ポリ-N-ビニルカルバゾールをピリリウム塩系色素で増感したもの（特公昭48-25658号）、有機顔料を主成分とする感光体（特開昭47-37543号）、染料と樹脂とからなる共晶錯体を主成分とする感光体（特開昭47-10735号）、ヒドラゾン系化合物を主成分とする感光体（特開昭57-101844号、同54-150128号）、芳香族三級アミン系化合物を主成分とする感光体（特公昭58-32372号）、および、スチルベン系化合物を主成分とする感光体（特開昭58-198043号）などである。これらの感光体は優れた特性を有するものであり、実用的にも価値が高いと思われるものであるが、電子写真法において、感光体に対するいろいろの要求を考慮すると、まだ、これらの要求を十分に満足するものが得られていないのが実情である。そこで、有機物質を用いた電子写真用感光体の研究は現在でも盛んに行われており、最近、公開された特許出願では、新規なヒドラゾン化合物（特開平8-143550号）やカルバゾール系スチルベン化合物（特開平8-59615号）および三置換エチレン系化合物（特開昭63-225660号、特開平9-59256号、同10-330333号、同10-330365号）などが開示されている。

【0004】パンスライクおよびタンらは例えば米国特許第4，539，507号、同第4，720，432号、特開平5-234，681号においてフェニル基、フェニレン基、又はビフェニレン基を含む芳香第三級アミンを内部接合有機EL装置の正孔注入・輸送帯域に使用すると光出力の安定性が向上し、それによって動作寿命が延びることを明らかにした。その後更なる光出力の

安定性を計るためにこの正孔注入輸送帯域に用いる芳香族第三級アミンの改良は多くの研究者により試みられ、多くの特許出願および学術文献への報告がなされている。その例をあげればピフェニル系の三級アミンに関して Japanese Journal of Applied Physics, 27, L269 (1988)、特開昭59-194393号、Appl. Phys. Lett. 66, 2679 (1995)、特開平5-234681号、同7-331238号、同8-48656号、同10-59943号、およびWO95/09147号など、スダーバースト系の三級アミンに関して、Appl. Phys. Lett. 65, 807 (1994)、特公平7-110940号などがある。しかしながらこれまで公知の化合物は、その性能が十分とはいえず、更なる改良が望まれている。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】したがって本発明は電子写真用感光体、有機電界発生素子などに用いられる新規な化合物を提供することを目的とする。さらに本発明は電子写真用感光体並びに有機電界発光(EL)素子に用いられ、優れた電荷輸送能や、保存安定性を示す新規な三置換エチレン系化合物を提供することを目的とする。

#### 【0006】

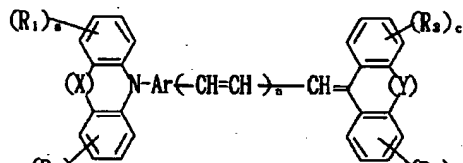
【課題を解決するための手段】本発明者は鋭意検討した結果、分子内に特定のトリアリールアミン構造を有する三置換エチレン系化合物が、電荷輸送能や保存安定性が高く、上記目的を満足することを見出し、この知見に基づき本発明をなすに至った。

【0007】すなわち本発明は一般式(I)で表わされる三置換エチレン系化合物、

#### 【0008】

#### 【化2】

#### 一般式(I)



【0009】(式中、(X)は単結合、または1,2-エチレン基を表わし、(Y)は単結合、1,2-エチレン基または1,2-ビニレン基を表す。Arはアリーレン基を表わす。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は水素原子、ハロゲン原子、アルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、ジアルキルアミノ、N-アルキル-N-アリールアミノ又はジアリールアミノ基を表わす。a、b、cおよびdは0ないし4の整数を表わし、nは0または1を表す。)を提供するものである。なお、本発明において、上記一般式(I)中の(A)、Ar<sub>1</sub>、

Ar<sub>2</sub>、Ar<sub>3</sub>、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>が示すそれぞれの基は、以下の説明から明らかなように無置換のものだけでなく、さらに置換基で置換されたものも包含する意味である。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】次に、一般式(I)における(X)、(Y)、Ar、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、a、b、c、dおよびnについて説明する。

【0011】(X)は単結合または置換もしくは無置換の1,2-エチレン基を表わすが、1,2-エチレン基が有しても良い置換基はメチルまたはエチルなどのアルキル基またはフェニルまたはナフチルなどのアリール基である。好ましい(X)は置換もしくは無置換の1,2-エチレン基である。

【0012】(Y)は単結合、置換もしくは無置換の1,2-エチレンまたは1,2-ビニレン基を表すが、1,2-エチレンおよび1,2-ビニレン基が有しても良い置換基は(X)の場合と同義の基である。好ましい(Y)は置換もしくは無置換の1,2-エチレンまたは1,2-ビニレン基であり、特に好ましくは置換もしくは無置換1,2-ビニレン基である。

【0013】Arは置換又は無置換のアリーレン基を表わすが、詳しくは、置換又は無置換のフェニレン、ナフチレン、ピフェニレン又はアントリレン基などを表わす。

【0014】Arが置換基を有する場合、好ましい置換基は後述するR<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>の水素原子以外の基と同義の基である。

【0015】好ましいArは置換又は無置換のフェニレン基であり、特に好ましくは無置換のp-フェニレン基である。

【0016】R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、ジアルキルアミノ、N-アルキル-N-アリールアミノ、又はジアリールアミノ基を表わすが、水素原子以外を詳しく述べれば、フッ素、塩素、臭素もしくはヨウ素のハロゲン原子、無置換の基を例にとりて言えば炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~36のアリール基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~36のアリールオキシ基、炭素数2~20のジアルキルアミノ基、炭素数7~42のN-アルキル-N-アリールアミノ基又は炭素数12~48のジアリールアミノ基である。これらの基は隣接する基同士が結合して飽和の環又は不飽和の環(芳香族環など)を形成してもよい。また、ジアルキルアミノ基のアルキル基間、N-アルキル-N-アリールアミノ基のアルキル基とアリール基間、およびジアリールアミノ基のアリール基間が、直接または間接に結合して含窒素の飽和または不飽和の環を形成しても良い。

【0017】水素原子、ハロゲン原子以外の場合をより

具体的に示せば、メチル、エチル、イソプロピル、*n*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ドデシル、もしくはシクロヘキシル、などのアルキル基、フェニル、ナフチル、アントラセニル、フェナントレニル、ピレニル、ナフタセニル、ペンタセニルもしくはペンタフェニルなどのアリール基、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、*n*-ヘキシルオキシ、シクロヘキシルオキシ、オクチルオキシ、もしくはドデシルオキシなどのアルコキシ基、フェノキシ、ナフトキシ、アントラセノキシ、もしくはペンタセノキシなどのアリールオキシ基、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジブチルアミノ、ジオクチルアミノもしくは*N*-エチル-*N*-ブチルアミノなどのジアルキルアミノ基、*N*-メチル-*N*-フェニルアミノ、*N*-エチル-*N*-フェニルアミノ、*N*-イソプロピル-*N*-(3-メチルフェニル)アミノ、*N*-メチル-*N*-(1-ナフチル)アミノ、もしくは*N*-ブチル-*N*-(1-ナフタセニル)アミノなどの*N*-アルキル-*N*-アリールアミノ基、又は、ジフェニルアミノ、*N*-フェニル-*N*-(1-ナフチル)アミノ、*N*-(1-ナフチル)-*N*-(1-ナフチル)アミノ、*N*-フェニル-*N*-(1-アントラセニル)アミノ、もしくは*N*-(1-アントラセニル)-*N*-(1-フェナントレニル)アミノなどのジアリールアミノ基である。

【0018】これらの基が置換基を有する場合、その置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、スルホ基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、シリル基又はアゾリル基があげられる。

【0019】 $R_1 \sim R_4$  について好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基又はジアリールアミノ基であり、特に好ましくは、水素原子、アルキル基又はアルコキシ基である。

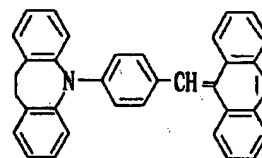
【0020】*a*、*b*、*c*および*d*は1ないし4の整数を表わすが、好ましくは1である。

【0021】次に本発明の一般式(I)で表わされる化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

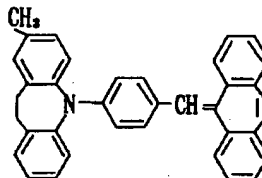
【0022】

【化3】

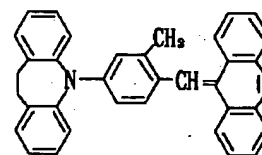
(1)



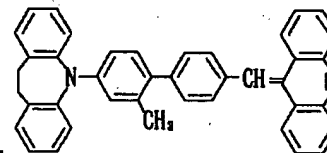
(2)



(3)



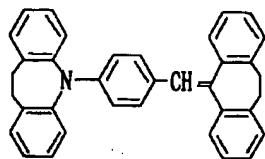
(4)



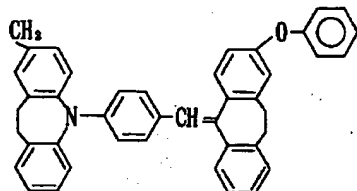
【0023】

【化4】

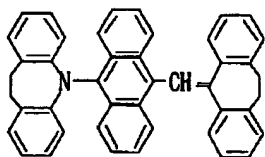
(5)



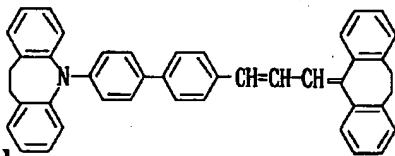
(6)



(7)

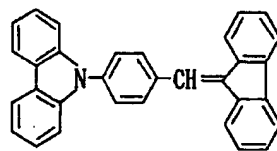


(8)

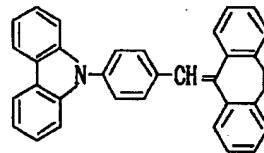


【0024】  
【化5】

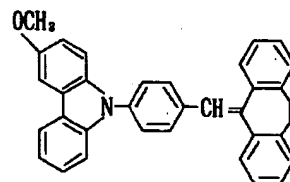
(9)



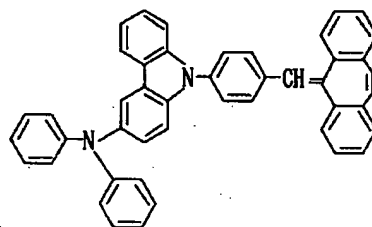
(10)



(11)

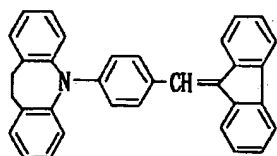


(12)

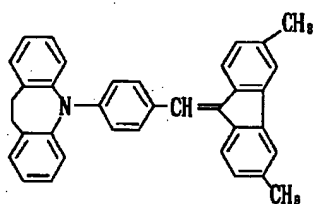


【0025】  
【化6】

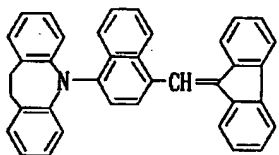
(13)



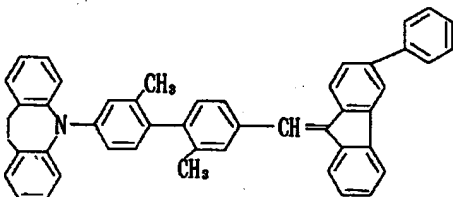
(14)



(15)



(16)

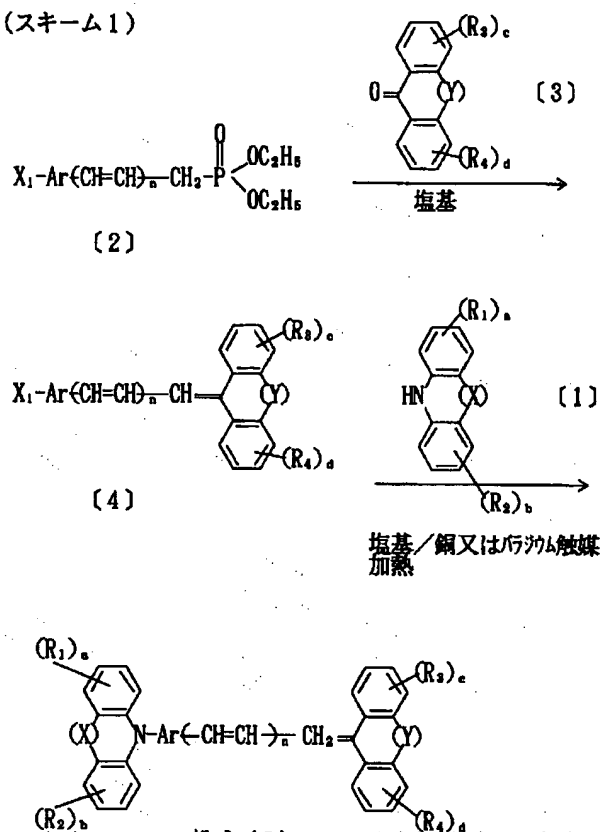


【0026】次に本発明の化合物の合成法について以下説明する。代表的合成法を（スキーム1）に示した。

【0027】

【化7】

(スキーム1)



【0028】(式中、(X)、(Y)、Ar、一般式(H)<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、a、b、c、dおよびnは前記と同義の基または数を表す。X<sub>1</sub> およびX<sub>2</sub> は塩素、臭素またはヨウ素原子を表す。)

【0029】(スキーム1)における〔2〕と〔3〕の反応から〔4〕で表わされる化合物を形成する反応(二重結合形式反応)はWittig-Horner-Emmons反応として有名であり、通常エタノール、トリエン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの溶媒中で、塩基としてはナトリウムやカリウムアルコキシド、水素化ナトリウム又はナトリウムアミドなどを用いて反応は行われる(「新実験化学講座」第14-(I)巻、238頁、1977、丸善(株))。化合物〔2〕と〔3〕の反応は好ましく

は化合物〔2〕と〔3〕との反応モル比1:0.5~1:1.5の範囲で、反応温度-10~100℃、反応時間0.5~48時間で行われるが、これに限定されるものではない。〔4〕と〔1〕の反応による一般式

(1)で表される化合物の合成は、金属銅触媒と塩基を用いるウルマン型反応を基本とした合成法である(米国特許第4,764,625号参照)。

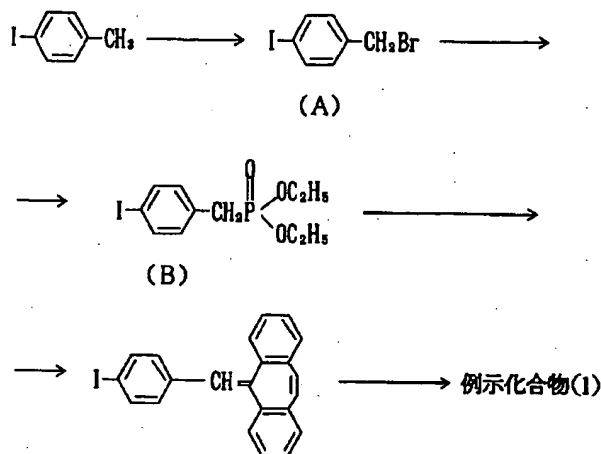
【0030】

【実施例】以下に実施例に基づき本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0031】実施例1(例示化合物(1)の合成)

【0032】

【化8】



【0033】(p-ヨードベンジルブロマイド (A) の合成) p-ヨードトルエン 32.3 g (1.481 モル) および N-ブロモはく酸イミド 27.2 g (1.528 モル) を四塩化炭素 2 リットルに加え、タングステン光を照射しながら攪拌下加熱還流を 4 時間行った。水冷後析出したはく酸イミドの結晶を濾過して除去し、濾液を 3 回水洗した。無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を減圧下で留去した。メタノール 400 ml に加熱溶解した後、徐々に冷却して最後は氷冷した。析出した結晶を濾集して目的の p-ヨードベンジルブロマイド (A) を 267.5 g (60.8%) 得た。構造は  $^1\text{H}$ NMR およびマススペクトルにより確認した。

$^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\sigma$  (ppm) (多重度, 積分値) 7.67 (d, 2H), 7.11 (d, 2H), 4.40 (s, 2H)

【0034】(化合物 (B) の合成) p-ヨードベンジルブロマイド (A) 120 g (0.404 モル) に亜リン酸トリエチル 73.8 g (0.444 モル) を加えた。加熱還流下、反応で生成するエチルブロマイドを留去しながら 3 時間反応を行った。過剰分の亜リン酸トリエチルおよびエチルブロマイドを減圧下で留去した。カラムクロマトグラフィーにより精製して油状の目的の化合物 (B) を 137.1 g (95.8%) 得た。構造は  $^1\text{H}$ NMR およびマススペクトルにより確認した。

$^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 7.62 (d, 2H), 7.04 (d, 2H), 4.16 ~ 3.91 (m, 4H), 3.11 (s, 1H), 3.03 (s, 1H), 1.26 (t, 3H)

【0035】(化合物 (C) の合成) t-ブトキシカルウム 5.7 g (0.051 モル) を N, N-ジメチルスルホキシド 100 ml に加えた。水冷下で攪拌しながら化合物 (B) を 18 g (0.051 モル) 10 分かけて滴下した。更にジベンゾスベレン 8.7 g (0.0424 モル) の粉末を分割添加した。室温で 1 時間攪拌し

た後、反応液を水にあげ酢酸エチルで抽出した。温食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧下で留去した後、アセトニトリル 50 ml を加え加熱攪拌した。水冷して析出した結晶を濾集して目的の化合物 (C) を 16.5 g (95.9%) 得た。構造は  $^1\text{H}$ NMR およびマススペクトルにより確認した。

$^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 7.50 (d, 1H), 7.467.11 (m, 8H), 7.07 (d, 1H), 6.92 (q, 2H), 6.61 (d, 2H), 6.40 (s, 1H)

【0036】(例示化合物 (1) の合成) 化合物 (C) の 7.5 g (0.0185 モル)、10, 11-ジヒドロ-5H-ジベンズ [b, f] アゼピンの 3.6 g

(0.0185 モル)、銅粉末の 5.9 g (0.093 モル) および炭酸カリウムの 5.1 g (0.037 モル) を o-ジクロロベンゼン 60 ml に加えた。加熱還流を 5.0 時間行った後、冷却して室温とした。銅粉末等の不溶物を濾過して除去した後、酢酸エチル 100 ml を加えた。有機溶媒層を水洗した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧下で留去した後、カラムクロマトグラフィーにより精製した。溶媒を減圧下で留去した後、メタノール 20 ml を加え加熱攪拌した。水冷するとオイル状の物質が析出した後、徐々に結晶となった。析出した結晶を濾集して目的の例示化合物 (1) を 3.2 g (36.8%) 得た。構造は  $^1\text{H}$ NMR およびマススペクトルにより確認した。融点は 123 ~ 125  $^{\circ}\text{C}$  であった。

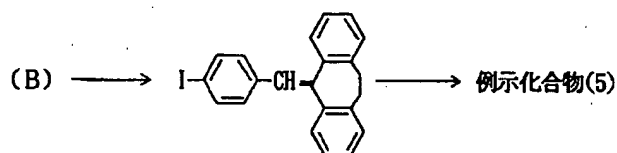
$^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 7.40 (d, 1H), 7.43 ~ 7.10 (m, 15H), 6.88 (q, 2H), 6.70 (d, 2H), 6.31 (s, 1H), 6.30 (d, 4H)

【0037】実施例 2 (例示化合物 (5) の合成)

【0038】

【化 9】





(D)

【0039】(化合物(D)の合成) t-ブトキシカルウム3.2g(0.0285モル)をN,N-ジメチルスルホキシド50mlに加えた。水冷下で攪拌しながら化合物(B)を10.2g(0.0288モル)10分かけて滴下した。更にジベンゾスベロン5g(0.024モル)の粉末を分割添加した。室温で1時間攪拌した後、反応液を水にあげ酢酸エチルで抽出した。温食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧下で留去した後、メタノール50mlを加え加熱攪拌した。水冷して析出した結晶を濾集して目的の化合物(D)を7.7g(78.6%)得た。

【0040】(例示化合物(5)の合成) 化合物(D)の7.5g(0.0184モル)、10,11-ジヒドロ-5H-ジベンズ[b,f]アゼピンの3.6g(0.0185モル)、銅粉末の5.8g(0.092モル)および炭酸カリウムの6.3g(0.046モル)をo-ジクロロベンゼン60mlに加えた。加熱還流を50時間行った後、冷却して室温とした。銅粉末等の不溶物を濾過して除去した後、酢酸エチル100mlを加えた。有機溶媒層を水洗した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧下で留去した後、カラムクロマトグラフィーにより精製した。溶媒を減圧下で留去した後、メタノール15mlを加え加熱攪拌した。水冷するとオイル状の物質が析出した後、徐々に結晶となった。析出した結晶を濾集して目的の例示化合物(5)を

2.1g(24%)得た。構造は<sup>1</sup>HNMRおよびマスペクトルにより確認した。融点は112~114℃であった。

<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>) 7.50~7.30(m, 3H), 7.297.00(m, 13H), 6.80(d, 2H), 7.62(s, 1H), 6.36(d, 2H), 3.67~3.20(br, 2H), 3.10~2.62(br, 2H), 2.95(s, 4H)

【0041】実施例3(例示化合物(10)の合成) 実施例2における10,11-ジヒドロ-5H-ジベンズ[b,f]アゼピンの代わりにカルバゾールを当モル用いる以外は全く同様にして、例示化合物(10)を収率45%で得ることが出来た。融点200~203℃。

【0042】実施例4(例示化合物(13)の合成) 実施例2におけるジベンゾスベロンの代わりにフルオレノンに当モル用いる以外は全く同様にして、例示化合物(13)を収率35%で得ることが出来た。融点185~190℃。

【0043】

【発明の効果】本発明による新規なトリアリールアミン構造を有する三置換エチレン系化合物は電荷輸送能や保存安定性に優れ、電子写真感光体又は有機電界発光(EL)素子用材料に用いることにより、それらの性能を改良するのに効果がある。特に本発明の化合物は電子写真感光体に用いた時に高性能の感光体を与え、その性能を大幅に向上させる。

## Bibliographic Fields

## Document Identity

(19) 【発行国】

日本国特許庁 ( J P )

(12) 【公報種別】

公開特許公報 ( A )

(11) 【公開番号】

特開 2 0 0 1 - 8 9 6 8 0 ( P 2 0 0 1 - 8  
9 6 8 0 A )

(43) 【公開日】

平成 1 3 年 4 月 3 日 ( 2 0 0 1 . 4 . 3 )

## Public Availability

(43) 【公開日】

平成 1 3 年 4 月 3 日 ( 2 0 0 1 . 4 . 3 )

## Technical

(54) 【発明の名称】

トリアリールアミン構造を有する新規な三置  
換エチレン系化合物

(51) 【国際特許分類第 7 版】

C09B 23/00

【FI】

C09B 23/00 J

【請求項の数】

1

【出願形態】

O L

【全页数】

9

【テーマコード(参考)】

4H056

【F ターム(参考)】

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication 2001- 89680 (P2001-  
89680A)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 13\*April 3 days (2001.4.3)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 13\*April 3 days (2001.4.3)

(54) [Title of Invention]

NOVEL TRISUBSTITUTED ETHYLENE TYPE  
COMPOUND WHICH POSSESSES TRIARYL AMINE  
STRUCTURE

(51) [International Patent Classification, 7th Edition]

C09B 23/00

[FI]

C09B 23/00 J

[Number of Claims]

1

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

9

[Theme Code (For Reference)]

4H056

[F Term (For Reference)]

4H056 CA01 CC02 CC08 CE01 CE02 CE06  
FA05

4H056 CA01 CC02 CC08 CE01 CE02 CE06 FA05

**Filing****【審査請求】**

[Request for Examination]

未請求

Unrequested

**(21) 【出願番号】**

(21) [Application Number]

特願平 1 1 - 2 6 8 8 3 7

Japan Patent Application Hei 11- 268837

**(22) 【出願日】**

(22) [Application Date]

平成 1 1 年 9 月 2 2 日 ( 1 9 9 9 . 9 . 2 2 )

1999 September 22\* (1999.9.22)

**Parties****Applicants****(71) 【出願人】**

(71) [Applicant]

**【識別番号】**

[Identification Number]

0 0 0 0 5 2 0 1

000005201

**【氏名又は名称】**

[Name]

富士写真フイルム株式会社

FUJI PHOTO FILM CO. LTD. (DB 69-053-6693)

**【住所又は居所】**

[Address]

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

Kanagawa Prefecture Minami Ashigara City Nakanuma  
210address**Inventors****(72) 【発明者】**

(72) [Inventor]

**【氏名】**

[Name]

佐藤 忠久

Sato \*\*

**【住所又は居所】**

[Address]

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真  
フイルム株式会社内Kanagawa Prefecture Minami Ashigara City Nakanuma  
210address Fuji Photo Film Co. Ltd. (DB 69-053-6693) \***(72) 【発明者】**

(72) [Inventor]

**【氏名】**

[Name]

元木 益司

\*\* \*\*

**【住所又は居所】**

[Address]

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真  
フイルム株式会社内Kanagawa Prefecture Minami Ashigara City Nakanuma  
210address Fuji Photo Film Co. Ltd. (DB 69-053-6693) \*

## Agents

(74) 【代理人】

【識別番号】

1 0 0 0 7 3 8 7 4

【弁理士】

【氏名又は名称】

萩野 平 ( 外 4 名 )

## Abstract

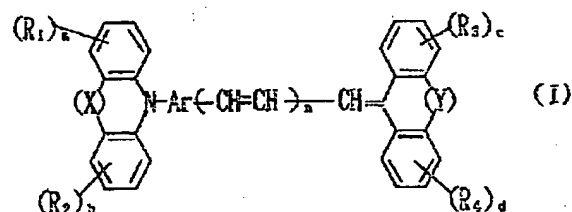
(57) 【要約】

(修正有)

【課題】

電子写真用感光体および有機電界発光素子などに用いられる電荷輸送剤として有用な化合物を提供する。

【解決手段】



一般式 I の三置換エチレン系化合物。

((X)は単結合または 1,2-エチレン基、(Y)は単結合、1,2-エチレン基または 1,2-ビニレン基、Ar はアリーレン基、R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub> は水素、ハロゲン、アルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、ジアルキルアミノ、N-アルキル-N-アリールアミノ又はジアリールアミノ基、a~d は 1~4 の整数、n は 0 または 1 を表す。)

## Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式(I)で表わされる三置換エチレン系化合物。

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Identification Number]

100073874

[Patent Attorney]

[Name]

Hagino \* (\*4 persons )

(57) [Abstract]

(There is an amendment. )

[Problems to be Solved by the Invention]

useful compound is offered as charge carrier which is used for photosensitive material and the organic electroluminescent element etc for electrophotograph .

[Means to Solve the Problems]

trisubstituted ethylene type compound . of General Formula I

{ As for (X ) single bond or 1 and 2 -ethylene group , as for (Y ) single bond , 1, 2- ethylene group or as for 1 and 2 -vinylene group , Ar as for arylene group , R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub> as for hydrogen , halogen , alkyl , aryl , alkoxy , aryloxy , dialkyl amino , N- alkyl -N- aryl amino or diaryl amino group , a~d as for integer , n 1 - 4 0 or 1 are displayed. }

[Claim(s)]

[Claim 1]

trisubstituted ethylene type compound . which is displayed with General Formula (I )

[illegible]

[Chemical Formula 1]

(In Formula, single bond , or 1 and 2 -ethylene group you display (X ), the single bond , 1, 2- ethylene group or 1 and 2 -vinylene group display (Y ). Ar displays arylene group . R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> display hydrogen atom , halogen atom , alkyl , aryl , alkoxy , aryloxy , dialkyl amino , N- alkyl -N- aryl amino or diaryl amino group . a, b, c and d display integer of 1 to 4 , n displays 0 or 1 . )

## 【発明の詳細な説明】

**【0001】**

【発明の属する技術分野】

**[Description of the Invention]**

[0001]

**[Technological Field of Invention]**

As for this invention it regards trisubstituted ethylene type compound which possesses useful triaryl amine structure as the charge carrier which is used for photosensitive material and organic electroluminescence (EL ) element etc for the electrophotograph .

【0002】

[0002]

### 【従来の技術】

従来、電子写真方式において使用される感光体の光導電性素材として用いられているものに、セレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛などの無機物質がある。

[Prior Art]

ゼログラフィーの方式はすでにカールソンが米国特許第 2,297,691 号に明らかにしたように、画像露光の間に受けた照射量に応じその電気抵抗が変化する光導電性材料、通常は絶縁性の物質をコーティングした支持体よりなる光導電性材料を用いる。

Until recently, in those which are used as photoconductive material of photosensitive material which is used in electrophotography system, there is a selenium, cadmium sulfide, zinc oxide or other inorganic substance.

Uses photoconductive material which consists of support which usually as for the system of xerography as already Carlson in U.S. Patent 2, 297, 691 number makes clear, photoconductive material, where electrical resistance changes according to irradiation dose which is received between image exposure coating does insulating substance.

この光導電性材料は一般に適当な間の暗順応の後、暗所で、まず一様な表面電荷を与えら

this photoconductive material after darkness adjustment  
between suitable , with dark place ,can give even surface

れる。

次に、これは照射パターンの種々の部分に含まれる相対エネルギーに応じて表面電荷を減らす効果を有する照射のパターンに露光される。

このようにして感光層表面に残った表面電荷又は静電潜像は次にその表面が適当な検電表示物質で接触されて可視像となる。

このような表示物質すなわちトナーは絶縁液中に含まれようと乾燥担体中に含まれようと、電荷パターンに応じて、感光層表面上に付着させることができる。

付着した表示物質は、熱圧力、溶媒蒸気のような公知の手段により定着することができる。

又第2の支持体(例えば紙、フィルムなど)に転写することができる。

同様に静電潜像を第2の支持体に転写し、そこで現像することも可能である。

電子写真法はこの様にして画像を形成するようにした画像形成法の一つである。

このような電子写真法において感光体に要求される基本的な特性としては、(1)暗所で適当な位置に帯電できること、(2)暗所において電荷の逸散が少ないこと、(3)光照射によって速やかに電荷を逸脱せしめうることなどがあげられる。

従来用いられている前記無機物質は、多くの長所を持っていると同時にさまざまな欠点を有していることは事実である。

例えば、現在広く用いられているセレンは、前記(1)~(3)の条件は十分に満足するが、製造する条件がむずかしく、製造コストが高くなり、可撓性がなく、ベルト状に加工することがむずかしく、熱や機械的の衝撃に鋭敏なため取扱いに注意を要するなどの欠点もある。

硫化カドミウムや酸化亜鉛は、結合剤としての樹脂に分散させて感光体として用いられているが、平滑性、硬度、引張り強度、耐摩擦性などの機械的な欠点があるためにそのままでは反復して使用することができない。

【0003】

近年、これら無機物質の欠点を排除するためにいろいろの有機物質を用いた電子写真用感

electric charge generally first.

Next, this is exposed to pattern of lighting which possesses the effect which decreases surface electric charge according to relative energy which is included in various portion of lighting pattern.

surface electric charge or latent electrostatic image which remains in photosensitive layer surface this way the surface being suitable electricity detection signification quality next, being contacted, becomes visible image.

That it will be included in insulating liquid, when it will be included in the dry support, it can deposit signification quality namely toner a this way on photosensitive layer surface according to electric charge pattern.

It can become fixed signification quality which deposits, hot pressing power, with means of public knowledge like solvent vapor.

In addition transcription is possible to second support (Such as for example paper, film).

Also it is possible transcription to do latent electrostatic image in same way in the second support, to develop there.

electrophotography method it is a one of image forming method which it tries to form image with this way.

With (1) dark place to suitable position static charge is possible, Hayaruscattering of electric charge is little in (2) dark place, rapidly electric charge fact that etc it can deviate can be listed with (3) illumination as fundamental characteristic which is required to photosensitive material in electrophotography method a this way.

As for aforementioned inorganic substance which is used until recently, when it has many strength, as for having possessed various deficiency simultaneously it is a fact.

As for selenium which for example presently is used widely, description above (1) - as for condition of (3) it is satisfied with fully, but condition which is produced becomes difficult, production cost high, is not a flexibility, in impact of heat and mechanical because of sharp requires caution in handling there is also a or other deficiency where it is difficult, to process in belt.

As for cadmium sulfide and zinc oxide, dispersing to resin, as binder it is used, as photosensitive material, but repeating that way because there is a smoothness, hardness, tensile strength, antifriction property or other mechanical deficiency, it cannot use.

【0003】

There are also some to which recently, photosensitive material for electrophotography which uses various organic

光体が提案され、実用に供されているものもある。

例えば、ポリ-N-ビニルカルバゾールと 2,4,7-トリニトロフルオレン-9-オンとからなる感光体(米国特許第 3,484,237 号)、ポリ-N-ビニルカルバゾールをピリリウム塩系色素で増感したもの(特公昭 48-25658 号)、有機顔料を主成分とする感光体(特開昭 47-37543 号)、染料と樹脂とからなる共晶錯体を主成分とする感光体(特開昭 47-10735 号)、ヒドラゾン系化合物を主成分とする感光体(特開昭 57-101844 号、同 54-150128 号)、芳香族三級アミン系化合物を主成分とする感光体(特公昭 58-32372 号)、および、スチルベン系化合物を主成分とする感光体(特開昭 58-198043 号)などである。

これらの感光体は優れた特性を有するものであり、実用的にも価値が高いと思われるものであるが、電子写真法において、感光体に対するいろいろの要求を考慮すると、まだ、これらの要求を十分に満足するものが得られていないのが実情である。

そこで、有機物質を用いた電子写真用感光体の研究は現在でも盛んに行われており、最近、公開された特許出願では、新規なヒドラゾン化合物(特開平 8-143550 号)やカルバゾール系スチルベン化合物(特開平 8-59615 号)および三置換エチレン系化合物(特開昭 63-225660 号、特開平 9-59256 号、同 10-330333 号、同 10-330365 号)などが開示されている。

#### 【0004】

バンスライクおよびタンらは例えば米国特許第 4,539,507 号、同第 4,720,432 号、特開平 5-234,681 号においてフェニル基、フェニレン基、又はビフェニレン基を含む芳香第三級アミンを内部接合有機 EL 装置の正孔注入・輸送帯域に使用すると光出力の安定性が向上し、それによって動作寿命が延びることを明らかにした。

その後更なる光出力の安定性を計るためにこの正孔注入輸送帯域に用いる芳香族第三級ア

substance in order to remove deficiency of these inorganic substance is proposed, is offered to utility.

photosensitive material which consists of for example poly N-vinyl carbazole and 2, 4 and 7 -tri nitro fluorene -9-on (U.S. Patent 3, 484, 237 number), poly N- vinyl carbazole with pyrylium salt dye sensitization those which are done (Japan Examined Patent Publication Sho 48-25658 number), photosensitive material which designates organic pigment as main component (Japan Unexamined Patent Publication Showa 47-37543 number), photosensitive material which designates eutectic complex which consists of dye and resin as main component (Japan Unexamined Patent Publication Showa 47-10735 number), photosensitive material which designates hydrazone compound as main component (Japan Unexamined Patent Publication Showa 57-101844 number, same 54 - 150128), photosensitive material which designates aromatic tertiary amine compound as main component (Japan Examined Patent Publication Sho 58-32372 number), and, It is a photosensitive material (Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-198043 number) etc which designates stilbene compound as main component .

These photosensitive material being something which possesses characteristic which is superior, are something which is thought that value is high even in practical , but when various requests for photosensitive material in the electrophotography method , are considered, still, fact that those which satisfy these requests with fully are not acquired is actual condition.

Then, research of photosensitive material for electrophotograph which uses organic substance is done even presently actively, with patent application which recently, is released, novel hydrazone compound (Japan Unexamined Patent Publication Hei 8-143550 number) and carbazole stilbene compound (Japan Unexamined Patent Publication Hei 8-59615 number) and trisubstituted ethylene type compound (Japan Unexamined Patent Publication Showa 63-225660 number and Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-59256 number, same 10 - 330333, same 10 - 330365) etc is disclosed.

#### 【0004】

When fragrance tertiary amine which includes phenyl group , phenylene group , or biphenylene group [bansuraiku ] and as for the Tang and others in for example U.S. Patent 4, 539, 507 number, same No. 4, 720, 432 number and Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-234, 681 number is used for positive hole injection \* transport domain of interior connecting organic EL equipment stability of light output improves, it made that operation lifetime extends with that clear.

After that improvement of aromatic tertiary amine which is used for this positive hole injection transport domain in order

ミンの改良は多くの研究者により試みられ、多くの特許出願および学術文献への報告がなされている。

その例をあげればビフェニル系の三級アミンに関して Japanese Journal of Applied Physics, 27, L269 (1988)、特開昭 59-194393 号、Appl. Phys. Lett. 66, 2679 (1995)、特開平 5-234681 号、同 7-331238 号、同 8-48656 号、同 10-59943 号、および WO95/09147 号など、スターバースト系の三級アミンに関して、Appl. Phys. Lett. 65, 807 (1994)、特公平 7-110940 号などがある。

しかしながらこれまで公知の化合物は、その性能が十分とはいえず、更なる改良が望まれている。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

したがって本発明は電子写真用感光体、有機電界発生素子などに用いられる新規な化合物を提供することを目的とする。

さらに本発明は電子写真用感光体並びに有機電界発光(EL)素子に用いられ、優れた電荷輸送能や、保存安定性を示す新規な三置換工チレン系化合物を提供することを目的とする。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者は鋭意検討した結果、分子内に特定のトリアリールアミン構造を有する三置換工チレン系化合物が、電荷輸送能や保存安定性が高く、上記目的を満足することを見出し、この知見に基づき本発明をなすに至った。

#### 【0007】

すなわち本発明は一般式(I)で表わされる三置換工チレン系化合物、

#### 【0008】

#### 【化 2】

to measure stability of further light output is tried by many researcher, report to many patent application and scientific literature has done.

If example is increased, Applied Physics Letters 65, 807 (1994), there is a Japan Examined Patent Publication Hei 7-110940 number etc Japanese Journal of Applied Physics, 27, L269 (1988), Japan Unexamined Patent Publication Showa 59-194393 number, Applied Physics Letters 66, 2679 (1995), Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-234681 number, same 7-331238, same 8-48656, same 10-in regard to 59943, and such as WO 95/09147 number, tertiary amine of [sudaabaasuto] type in regard to tertiary amine of biphenyl type.

But performance fully cannot call compound of public knowledge, so far, further improvement is desired.

#### 【0005】

##### [Problems to be Solved by the Invention]

Therefore as for this invention it designates that novel compound which is used for photosensitive material, organic electric field generating element etc for electrophotograph is offered as objective.

Furthermore this invention is used by photosensitive material and organic electroluminescence (EL) element for electrophotograph, designates that novel trisubstituted ethylene type compound which shows charge transport ability and the storage stability which are superior is offered as objective.

#### 【0006】

##### [Means to Solve the Problems]

Discovering fact that as for this inventor result of diligent investigation, the trisubstituted ethylene type compound which possesses specific triaryl amine structure in intramolecular, charge transport ability and storage stability is high, satisfies above-mentioned objective, forming the this invention it reached point of on basis of this knowledge.

#### 【0007】

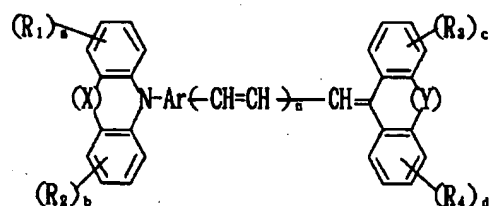
Namely as for this invention trisubstituted ethylene type compound, which is displayed with General Formula (I)

#### 【0008】

#### [Chemical Formula 2]



## 一般式 (I)



## 【0009】

(式中、(X)は単結合、または 1,2-エチレン基を表わし、(Y)は単結合、1,2-エチレン基または 1,2-ビニレン基を表す。Ar はアリーレン基を表わす。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> および R<sub>4</sub> は水素原子、ハロゲン原子、アルキル、アリール、アルコキシ、アリーロキシ、ジアルキルアミノ、N-アルキル-N-アリールアミノ又はジアリールアミノ基を表わす。a、b、c および d は 0 ないし 4 の整数を表わし、n は 0 または 1 を表す。)を提供するものである。

なお、本発明において、上記一般式(I)中の(A)、Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、Ar<sub>3</sub>、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> が示すそれぞれの基は、以下の説明から明らかなように無置換のものだけでなく、さらに置換基で置換されたものも包含する意味である。

## 【0010】

## 【発明の実施の形態】

次に、一般式(I)における(X)、(Y)、Ar、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、a、b、c、d および n について説明する。

## 【0011】

(X)は単結合または置換もしくは無置換の 1,2-エチレン基を表わすが、1,2-エチレン基が有しても良い置換基はメチルまたはエチルなどのアルキル基またはフェニルまたはナフチルなどのアリール基である。

好ましい(X)は置換もしくは無置換の 1,2-エチレン基である。

## 【0012】

(Y)は単結合、置換もしくは無置換の 1,2-エチレンまたは 1,2-ビニレン基を表すが、1,2-エチレンおよび 1,2-ビニレン基が有しても良い置換基は(X)の場合と同義の基である。

## 【0009】

It is something which offers (In Formula, single bond, or 1 and 2-ethylene group you display (X), the single bond, 1, 2-ethylene group or 1 and 2-vinylene group display (Y). Ar displays arylene group. R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> display hydrogen atom, halogen atom, alkyl, aryl, alkoxy, aryloxy, dialkyl amino, N-alkyl-N-aryl amino or diaryl amino group. a, b, c and d display integer of 0 or 4, n displays 0 or 1.).

Furthermore, regarding to this invention, (A), Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub>, Ar<sub>3</sub>, R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> in the above-mentioned General Formula (I) and respective basis which R<sub>2</sub> shows, as been clear from explanation below, not only unsubstituted ones, furthermore are meaning also those which are substituted with the substituent including.

## 【0010】

## [Embodiment of the Invention]

Next, in General Formula (I), (X), you explain (Y), concerning Ar, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, a, b, c, d and n.

## 【0011】

(X) displays single bond or substituted or unsubstituted 1, 2-ethylene group, but substituent which 1 and 2-ethylene group are good possessing is methyl or ethyl or other alkyl group or phenyl or naphthyl or other aryl group.

Desirable (X) is substituted or unsubstituted 1, 2-ethylene group.

## 【0012】

single bond, substituted or unsubstituted 1, 2-ethylene or 1 and 2-vinylene group you display (Y), but 1 and 2-ethylene and substituent which 1 and 2-vinylene group are good possessing in case of (X) and is synonymous basis.



ERROR: invalidfont  
OFFENDING COMMAND: xshow

STACK:

```
[ -null- -null- -null- -null- ]  
( 3 )
```

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**